

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294288

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/04

H01M 4/64

(21)Application number : 11-104113

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 12.04.1999

(72)Inventor : MITA MASAOKI
NARUTO TOSHIYA**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a newly structured lithium secondary battery improved so that a dendrite can be completely prevented from being deposited, alignment is facilitated when stacked and battery cells can be excellently packaged for instance.

SOLUTION: In this lithium secondary battery, a positive electrode and/or a negative electrode is composed of at least a collector and an active material layer adhered onto it by a polymer while holding an electrolyte, the polymer is induced from a gel forming monomer, and the positive electrode and the negative electrode are flatly stacked with intervention of an electrolyte layer formed by the electrolyte held by the polymer induced from the gel forming monomer. The collectors on the positive electrode side and on the negative electrode side have the almost same sizes, an insulating spacer is disposed on the peripheral rim part of the positive collector and the active material is formed inside the insulating spacer.

JP 2000-294288 (Partial Translation)

"Lithium secondary battery and method for producing the same"

[0040]

Example 1

<Preparation of electrode mixture and gel electrolyte layer-forming mixture>

A positive electrode paint and a negative electrode paint were prepared by kneading and dispersing for eight hours with a kneader according to compositions shown in Tables 1 and 2 below. Also, a gel electrolyte layer-forming composition was prepared according to composition shown in Table 3 below.

[0041]

[Table 1]

(Positive electrode mixture)

LiCoO ₂ (active material)	: 75.0 parts
acetylene black (conductive material)	: 6.0 parts
propylene carbonate (PC) (electrolyte)	: 8.0 parts
ethylene carbonate (EC) (electrolyte)	: 8.0 parts
LiCoO ₄ (supporting electrolyte)	: 1.0 part
"Photomer 4050"	: 1.1 parts
"Photomer 4158"	: 1.1 parts
heat cross-linking initiator	
("Trignox 21" manufactured by Ciba Geigy)	: 0.5 parts

[0042]

[Table 2]

(Negative electrode mixture)

graphite (active material)	: 78.0 parts
propylene carbonate (PC) (electrolyte)	: 7.4 parts
ethylene carbonate (EC) (electrolyte)	: 7.4 parts
LiClO ₄ (supporting electrolyte)	: 0.9 parts
"Photomer 4050"	: 1.8 parts
"Photomer 4158"	: 1.8 parts
heat cross-linking initiator	
("Trignox 21" manufactured by Ciba Geigy)	: 0.5 parts

[0043]

[Table 3]

(Gel electrolyte layer-forming mixture)

propylene carbonate (PC) (electrolyte)	: 44.0 parts
ethylene carbonate (EC) (electrolyte)	: 44.0 parts
LiClO ₄ (supporting electrolyte)	: 5.5 parts
"Photomer 4050"	: 4.7 parts
"Photomer 4158"	: 2.3 parts
heat cross-linking initiator	
("Trignox 21" manufactured by Ciba Geigy)	: 0.1 parts

[0044]

<Production of electrode and electrolyte layer>

As a mold for compression molding, a square mold for compression molding (lengths of the vertical side and the horizontal side: about 10 cm) having each angle R of a lower mold and an upper mold of 1.5 mm, a gap of 20 μ m and a draft

of 1.0 ° was used. As current collectors, an aluminum foil (positive electrode) and a copper foil (negative electrode) each having a thickness of 20 μm and cut into the shape of the mold (R: 1.5 mm, lengths of the vertical side and the horizontal side: about 10 cm) were used. Herein, a polypropylene film having a thickness of 80 μm that was processed into a window frame (lengths of the vertical side and the horizontal side: about 10 cm, widths at the vertical side and the horizontal side: about 1 cm) was heat-adhered as an insulating spacer to a peripheral portion of the positive electrode current collector.

[0045]

First, the current collector was disposed on a surface of the lower mold, and each of the positive electrode mixture and the negative electrode mixture (sheet) was disposed on a central portion of the respective current collector, and after the upper mold (core) was closed, compression molding was performed by a compression molding machine. At this time, in the case of the positive electrode current collector, the size of the sheet was adjusted to be small such that the sheet was compression molded inside the frame of the polypropylene film in a window frame form. Next, after a non-woven cloth having about the same shape as the current collector and having a thickness of about 60 μ was impregnated with the gel electrolyte layer-forming mixture, it was placed between the positive electrode and the negative

electrode obtained above and heated at 90°C for 10 minutes.

[0046]

<Packaging step>

Next, three battery devices obtained in this manner were laminated such that the same polar electrodes overlap each other, and after each of a positive electrode terminal assembly and a negative electrode terminal assembly was fixed to each of a positive electrode terminal and a negative electrode terminal, the laminate was inserted and sealed in a vacuum package having a lid, thereby producing a laminate type lithium secondary battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294288

(P2000-294288A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 1 7
4/64		4/64	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-104113	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年4月12日 (1999. 4. 12)	(72) 発明者	三田 雅昭 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内
		(72) 発明者	鳴戸 俊也 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 デンドライトの析出防止が完全に行われ、しかも、積層時の位置合せが容易であり、例えば電池素子のパッケージングが良好に行い得る様に改良された新規な構造のリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極および/または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池であって、上記の正極側と負極側との集電体が略同一の寸法を有し、しかも、正極集電体上の周縁部に絶縁性スペーサーが配置され且つ当該絶縁性スペーサーの内側に上記の活物質層が形成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池であって、上記の正極側と負極側との集電体が略同一の寸法を有し、しかも、正極集電体上の周縁部に絶縁性スペーサーが配置され且つ当該絶縁性スペーサーの内側に上記の活物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 正極および／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池の製造方法であって、正極集電体の周縁部に絶縁性スペーサーを配置した後に当該絶縁性スペーサーの内側に少なくとも活物質と電解液とゲル形成モノマーとが含有された電極調製用混合物を圧縮成形する工程（A）と上記のゲル形成モノマーの重合工程（B）とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3】 正極製作金型と同一寸法の金型を使用し、負極側の集電体上に少なくとも活物質と電解液とゲル形成モノマーとが含有された電極調製用混合物を圧縮成形する工程と上記のゲル形成モノマーの重合工程とを含む請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 正極側および負極側の集電体上に電極調製用混合物をそれぞれ圧縮成形した後、当該圧縮成形された各電極調製用混合物の間に電解液とゲル形成モノマーとが担持されたシートを介在させて熱処理する、ゲル形成モノマーの重合工程を含む請求項 2 又は 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池およびその製造方法に関し、詳しくは、新規な構造のリチウム二次電池およびその工業的に有利な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、正極および／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池は、公知で

ある。

【0003】 ところで、リチウム二次電池においては、デンドライトの発生を防止するため、正極の大きさを負極より小さくすることが行われているが、この様に大きさの異なる電極の取り扱い、その積層時の位置合せ等、例えばパッケージングにおいて困難を伴う。

【0004】 そして、上記のリチウム二次電池の製造方法としては、例えば、活物質と電解液とゲル形成モノマーとが含有された電極調製用塗料を集電体上に塗布した後、ゲル形成モノマーを重合させて正極と負極とを形成し、次いで、電解液とゲル形成モノマーとが含有されたゲル状電解質層用塗料を上記の正極または負極上に塗布した後、ゲル形成モノマーを重合させる方法が知られている（特開平 5-41247 号公報）。

【0005】 しかしながら、上記の方法の場合、円滑な塗布を行う必要性から、電極調製用塗料の粘度には限界があり、電極中の活物質の量を増やして電池の容量を十分に高めることが出来ないと言う問題がある。特に、連続塗布が必要となる工業的プロセスの場合に上記の問題は顕著である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、デンドライトの析出防止が完全に行われ、しかも、積層時の位置合せが容易であり、例えば電池素子のパッケージングが良好に行い得る様に改良された新規な構造のリチウム二次電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、更に、電極中の活物質の濃度を高めることが出来る様に改良されたリチウム二次電池の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、種々検討を重ねた結果、（1）負極集電体と略同一寸法になされた正極集電体の周縁部に絶縁性スペーサーを配置してその内側に電極を形成した構造とすることにより、また、（2）圧縮成形手段の利用により、上記の目的を容易に達成し得ることを知得し、本発明の完成に至った。

【0008】 すなわち、本発明の第 1 要旨は、正極および／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池であって、上記の正極側と負極側との集電体が略同一の寸法を有し、しかも、正極集電体上の周縁部に絶縁性スペーサーが配置され且つ当該絶縁性スペーサーの内側に上記の活物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【0009】 そして、本発明の第 2 の要旨は、正極およ

び／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池の製造方法であって、正極集電体の周縁部に絶縁性スペーサを配置した後に当該絶縁性スペーサーの内側に少なくとも活物質と電解液とゲル形成モノマーとが含有された電極調製用混合物を圧縮成形する工程 (A) と上記のゲル形成モノマーの重合工程 (B) とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の製造方法に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】 先ず、説明の便宜上、本発明に係る二次電池の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、正極および／または負極が少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導され、そして、ゲル形成モノマーから誘導されるポリマーに電解液が保持されて成る電解質層を介し上記の正極および負極が平板状に積層されて成るリチウム二次電池に適用される。なお、上記の何れか一方の電極 (通常は負極) は、リチウム箔などの金属自体で構成することが出来る。

【0011】 集電体としては、通常、アルミや銅などの金属箔や金網が使用され、その厚さは適宜選択されるが、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。集電体は、その上に固着される活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。

【0012】 更に、集電体は、活物質層との接着強度を高めるため、接着層を設けて使用することも出来る。接着層は、通常、接着性化合物とバインダー樹脂とを含有する混合物から成り、斯かる混合物としては、例えば、特公平 7-70328 号公報に記載の混合物などを使用することが出来る。接着層の厚さは、通常 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とされる。

【0013】 無機化合物から成る正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn 等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物が挙げられ

る。有機化合物から成る正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質の粒径は、通常 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とされる。

【0014】 負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、 Li-Al 、 Li-Bi-Cd 、 Li-Sn-Cd 等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等も使用できる。負極活物質の粒径は、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ とされる。

【0015】 電解液の成分であるリチウム塩 (支持電解質) としては、 LiPF_6 又は LiClO_4 が好適である。一方、電解液の他の成分である溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非環状カーボネート類から選ばれた 1 種または 2 種以上の混合液が好適である。電解液には、電池の安定性、性能、寿命を高めるため、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテル等の添加剤を加えてもよい。

【0016】 ゲル形成モノマー (ポリマーの前駆体モノマー) としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート等の反応性不飽和基含有モノマーが挙げられる。なお、本発明における「ゲル形成モノマー」とは、ポリマーを構成する最小繰返し単位に対応する化合物のみに限定されず、重合によって上記ポリマーを形成する他の化合物 (例えばダイマー等) をも包含する。

【0017】 上記のゲル形成モノマーの重合方法として

10

20

30

40

50

は、後述する様に加熱重合や紫外線照射重合が挙げられる。従って、上記のゲル形成モノマーは、通常、上記の重合方法に応じて各種の重合開始剤と共に使用される。

【0018】熱重合開始剤としては、1, 1-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス[4, 4-ジ(ターシャリブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン]、1, 1-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、ターシャリブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノネート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、ジベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラケトン、ピアセチル、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0019】電極には、必要に応じ、導電材料、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることが出来る。導電材料としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。また、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1, 6-Dioxaspir[4, 4]nonane-2, 7-dione、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。更に、補強材として、各種の無機および有機の球状、板状、棒状、繊維状などのフィラーが使用できる。

【0020】また、電極には、その機械的強度向上のため、バインダーを含有させることが出来る。斯かるバインダーとしては、シリケートやガラスの様な無機化合物の他に各種の樹脂が挙げられる。バインダー用樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1, 1-ジメチルエチレン等のアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミド等のアクリル系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常1, 000~3, 000, 000、好ましくは10, 000~500, 000とされる。

【0021】本発明における正極および/または負極は、基本的には、従来のリチウム二次電池と同じであり、少なくとも集電体とその上にポリマーにて固着され且つ電解液を保持して成る活物質層とから構成され、しかも、上記のポリマーがゲル形成モノマーから誘導される。

【0022】本発明の製造方法の特徴は、電極の製作工程にあり、正極集電体の周縁部に絶縁性スペーサを配置した後に当該絶縁性スペーサーの内側に少なくとも活物質と電解液とゲル形成モノマーとが含有された電極調製用混合物を圧縮成形する工程(A)と上記のゲル形成モノマーの重合工程(B)とを含む点にある。

【0023】本発明において、正極集電体の周縁部に配置される絶縁性スペーサとしては、特に制限されないが、各種の樹脂フィルムが好適に使用される。そして、本発明において、正極側と負極側との集電体は略同一の寸法(縦および横の寸法による大きさ)を有するが、正極集電体の周縁部に配置される絶縁性スペーサの外寸は、デンドライトの析出防止を完全にする観点から、負極側の集電体より小さくされていた従来の正極側の集電体の外寸と同様の大きさとされる。そして、絶縁性スペーサの幅は、小さい程に電極面積が大きくなるために好ましいが、余りに小さい幅の絶縁性スペーサは取り扱いが困難となるため、通常0.5~10mmとされる。なお、絶縁性スペーサの厚さは、集電体の上に固着される活物質層と同じ厚さとされる。

【0024】上記の圧縮成形工程は、具体的には、圧縮成形用金型の下型(キャビティ)面に、周縁部に絶縁性スペーサを配置した所定形状(通常キャビティと実質的に同一大きさ)の正極集電体を載置し、絶縁性スペーサーの内側の正極集電体の上に成形材料としての上記の電極調製用混合物を投入し、上型(コア)を閉じた後、圧縮成形機(プレス)によって加圧賦形することにより行われる。

【0025】本発明においては、二次電池の製造における出発物質に相当する集電体として目的の形状になされている集電体を使用するため、材料の無駄が生じる打ち抜き加工を必要としない。この際、正極のみを上記の方法で作成し且つ負極を所定形状の金属自体で構成することも出来るが、負極についても、正極製作金型と同一寸法の金型を使用し、上記の圧縮成形方法で作成するのが好ましい。

【0026】上記の圧縮成形に供される電極調製用混合物は、前述の電極構成用材料にて調製されるが、必要に応じ、粘度調節剤を含有していてもよい。

【0027】上記の電極調製用混合物中の活物質の割合は次の様な観点から決定される。すなわち、活物質の割合が余りにも多い場合は、高レートでの特性が悪化する傾向にあり、しかも、圧縮成形が困難となる傾向がある。一方、活物質の割合が余りにも少ない場合は十分に

容量が高められた二次電池が得られない。ところで、本発明においては、電極の製作に塗布工程が不要であるため、電極調製用混合物の粘度の自由度が高い。従って、電極調製用混合物中の活物質含有量を高め、換言すれば、電極の構成要素である活物質層中の活物質の割合を高めることにより、二次電池の容量の向上を容易に図ることが出来る。本発明において、電極調製用混合物中の活物質の割合の下限値は、通常 20 重量%、好ましくは 40 重量%、更に好ましくは 60 重量%、特に好ましくは 70 重量%とされ、上限値は、通常 90 重量%、好ましくは 80 重量%とされる。

【0028】電極調製用混合物中の電解液の割合は次の様な観点から決定される。すなわち、電解液の割合が余りにも多い場合は、高レートでの特性が悪化する傾向にあり、しかも、圧縮成形が困難となる傾向がある。一方、電解液の割合が余りにも少ない場合は、十分に容量が高められた二次電池が得られない。本発明において、電極調製用混合物中の電解液の割合の下限値は、通常 10 重量%、好ましくは 20 重量%とされ、上限値は、通常 60 重量%、好ましくは 40 重量%とされる。電極調製用混合物中のゲル形成モノマーの割合は、上記の電解液の場合と同様に決定される。

【0029】電解液とゲル形成モノマーとの合計量に対するゲル形成モノマーの割合は、次の様な観点から決定される。すなわち、ゲル形成モノマーの割合が余りにも多い場合は、高レートでの特性が悪化する傾向にあり、余りにも少ない場合は、電極の機械的強度が不足する傾向にある。本発明において、上記のゲル形成モノマーの割合の下限値は、通常 1 重量%、好ましくは 5 重量%とされ、上限値は、通常 70 重量%、好ましくは 40 重量%、更に好ましくは 20 重量%とされる。

【0030】その他の添加剤、重合開始剤、導電材料や補強材などの添加剤、バインダー、粘度調節剤の割合は、活物質、電解液およびゲル形成モノマーの全量に対し、通常 20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、更に好ましくは 5 重量%以下とされる。上記の各成分の割合が 20 重量%を超える場合は、活物質、電解液およびゲル形成モノマーの割合が相対的に低下し過ぎて好ましくない傾向にある。上記の各成分を使用する際、その下限は、活物質、電解液およびゲル形成モノマーの全量に対し、通常 0.1 重量%とされる。

【0031】圧縮成形に供される電極調製用混合物は、圧縮成形可能な流動特性を有する状態に調節されていなければならない。斯かる粘度調節は、活物質の粒径や電解液の種類の設定および使用量などによって行われる。また、必要に応じて、溶媒が使用される。

【0032】集電体上に圧縮成形された電極調製用混合物（換言すれば後述の重合工程後の活物質層）の厚さは、次の様な観点から決定される。すなわち、活物質層が余りにも厚い場合はレート特性が悪化する傾向にあ

り、余りにも薄い場合は二次電池全体としての容量が低下し過ぎる。本発明において、活物質層の厚さの下限値は、通常 1 μm 、好ましくは 30 μm とされ、上限値は、通常 1000 μm 、好ましくは 200 μm とされる。

【0033】前記のゲル形成モノマーの重合工程それ自体は、公知の加熱重合や紫外線照射重合に従って行うことが出来る。そして、例えば、前記の圧縮成形工程と同時に加熱重合工程を行うことも出来、また、圧縮成形工程終了後に正極側と負極側の夫々について重合工程を行うことも出来る。更には、重合によって正極と負極とを形成し、次いで、電解液とゲル形成モノマーとが含有されたゲル状電解質層用塗料を上記の正極または負極上に塗布した後、ゲル形成モノマーを重合させる方法も採用することが出来る。

【0034】本発明において、ゲル形成モノマーの重合工程は、前記の圧縮成形工程の後、圧縮成形された各電極調製用混合物の間に電解液とゲル形成モノマーとが担持されたシートを介在させて熱処理（熱重合）することにより行うのが好ましい。斯かる方法によれば、正極側と負極側とを別々に重合する場合に比し、貼り合せ面のゲル形成モノマーによるウェット状態に基づき各電極極とゲル状電解質層とが一層良好に一体化される結果、抵抗の少ない電池が得られる。

【0035】電解液とゲル形成モノマーとの担持用シートとしては、電池のセパレータとして使用される各種の多孔膜や不織布などを使用することが出来、具体的には、洋紙、和紙などの紙類、各種の天然、合成繊維から作られる布類、分離精製などに使用される市販のフィルター類などが挙げられる。シートの厚みは、通常 5 ~ 200 μm 、好ましくは 10 ~ 150 μm 、更に好ましくは 10 ~ 80 μm である。また、上記の積層状態によるゲル形成モノマーの熱重合は、通常 60 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 60 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

【0036】上記の様にして得られた、正極と負極とがポリマーに電解液が保持されて成るゲル状電解質層を介して平板状に積層された電池素子は、例えば外部端子などの必要な部品を取り付け加工した後、必要に応じて複数個積層し、ケースに収納されて二次電池とされる。ケースとしては、柔軟性、屈曲性、可撓性を有する形状可変性のケース使用してもよく、また、剛性のケースを使用してもよい。ケースの材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板などが挙げられる。

【0037】次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。本発明のリチウム二次電池は、例えば上記の様にして製造されるが、その構造的特徴は、正極側と負極側との集電体が略同一の寸法を有し、しかも、正極集電体上の周縁部に絶縁性スペーサーが配置され且つ当該絶縁性スペーサーの内側に上記の活物質層が形成されて

いる点にある。

【0038】上記の構造のリチウム二次電池は、正極と負極とが電解質層を介して平板状に積層された電池素子とした場合、積層方向の周面に凹凸部が存在しないため、電池素子のパッケージングが良好に行われる。また、正極（集電体の上に形成された活物質層）の大きさは負極より小さくなされているため、デンドライトの析出防止は良好に行われる。また、絶縁性スペーサーによってリチウム二次電池全体に強度が付与されると共に活物質層の側面が保護される。更に、リチウム二次電池の側面にヒストレスが掛かって端部が変形しても絶縁性スペーサーによって短絡をより完全に防止できる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実*

(正極用混合物)

LiCoO ₂ (活物質)	: 75.0部
アセチレンブラック (導電材)	: 6.0部
プロピレンカーボネート (PC) (電解液)	: 8.0部
エチレンカーボネート (EC) (電解液)	: 8.0部
LiClO ₄ (支持電解質)	: 1.0部
「Photomer 4050」	: 1.1部
「Photomer 4158」	: 1.1部
熱架橋開始剤 (チバガイギー社製「Trignox 21」)	: 0.5部

【0042】

※ ※ 【表2】

(負極用混合物)

グラファイト (活物質)	: 78.0部
プロピレンカーボネート (PC) (電解液)	: 7.4部
エチレンカーボネート (EC) (電解液)	: 7.4部
LiClO ₄ (支持電解質)	: 0.9部
「Photomer 4050」	: 1.8部
「Photomer 4158」	: 1.8部
熱架橋開始剤 (チバガイギー社製「Trignox 21」)	: 0.5部

【0043】

★ ★ 【表3】

(ゲル状電解質層形成用混合物)

プロピレンカーボネート (PC) (電解液)	: 44.0部
エチレンカーボネート (EC) (電解液)	: 44.0部
LiClO ₄ (支持電解質)	: 5.5部
「Photomer 4050」	: 4.7部
「Photomer 4158」	: 2.3部
熱架橋開始剤 (チバガイギー社製「Trignox 21」)	: 0.1部

【0044】<電極形成および電解質層の形成>圧縮成形金型として、下型と上型の各角部のRが1.5mm、ギャップが20μm、抜きテーパが1.0°である形状の圧縮成形用金型 (縦および横: 約10cm) を使用した。集電体として、金型内の形状に倣った形状

(R: 1.5mm、縦および横: 約10cm) に打ち抜き加工された厚さ20μmのアルミ箔 (正極) 及び銅箔 (負極) を使用した。ただし、正極集電体は、その上の周縁部に対し、絶縁性スペーサとして、厚さ80μmの

* 施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例中、「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、以下の例で使用した「Photomer 4050」及び「Photomer 4158」は、何れも、末端にエステル基を介して結合されたアクリル基を有するHenkel社の製ポリエチレンオキッドである。

【0040】実施例1

<電極用混合物およびゲル状電解質層形成用混合物の調製>以下の表1及び表2に示す組成に従って8時間ニーダーで混練・分散処理し、正極用塗料と負極用塗料を調製した。また、以下の表3に示す組成に従ってゲル状電解質層形成用組成物を調製した。

【0041】

【表1】

ポリプロピレンフィルムを窓枠状に加工 (縦および横の長さ: 約10cm、縦および横の幅: 約1cm) して熱融着して使用した。

【0045】先ず、下型面に集電体を載置し、その略中央部に正極用および負極用の電極用混合物 (シート) をそれぞれ投入し、上型 (コア) を閉じた後、圧縮成形機によって加圧賦形した。この際、正極集電体の場合は、窓枠状ポリプロピレンフィルムの枠内でシートの圧縮成形される様に上記のシートの寸法を小さく調整した。次

いで、上記の集電体と略同一形状で厚さ約 60μ の不織布をゲル状電解質層形成用混合物に含浸させた後、上記で得た正極側と負極側との間に介在させ、 90°C で 10 分加熱した。

【0046】＜パッケージング工程＞次いで、上記で得た電池素子 3 個を同極同士が重なる様に積層し、各正極端子および各負極端子にそれぞれ集合正極端子および集合負極端子を取り付けた後、蓋付真空パックに封入し、積層型リチウム二次電池を作成した。

【0047】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、デンドライトの析出防止が一層完全に行われ、電池素子のパッケージングが良好であり、全体の強度が高められ、活物*

* 質層が保護、端部の変形による短絡が防止できる様に改良された新規な構造を有する。また、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法によれば、容量、サイクル特性、レート特性に優れるリチウム二次電池が提供される。しかも、本発明で製造されたリチウム二次電池は、特に電極中の活物質の濃度が高いために容量が優れ、圧縮成形によって集電体と活物質層とが強固に固着されて密着性が良好となるためにサイクル特性が優れる。更に、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法によれば、成形によって電極の形状が決定されるために電極構成用材料を無駄なく使用することが出来、しかも、電極の形状を任意に選択することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA02 BB00 BB01 BB05 BB06
BB08 CC01 EE02 EE05 HH06
5H017 AA03 AS02 BB01 BB06 BB08
BB12 CC01 CC03 DD06 HH03
HH05
5H029 AJ02 AJ12 AJ14 AK02 AK03
AK05 AK16 AL01 AL02 AL06
AL07 AL11 AL12 AM00 AM03
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12
CJ02 CJ05 CJ06 CJ08 CJ11
DJ04 DJ07 HJ03 HJ12